

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/06093
19.10.00

#2
JP00/6093

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月 9日

REC'D 06 NOV 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第255802号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

三菱レイヨン株式会社

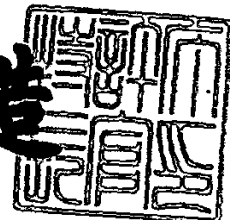
4

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083050

【書類名】 特許願

【整理番号】 P990094

【提出日】 平成11年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 福場 芳則

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 入江 菊枝

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 奥村 淳

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 秋田 隆

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内

【氏名】 隅 敏則

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル及び光ファイバの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が〔（芯材のガラス転移温度）－35〕℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

【請求項 2】 90℃で65時間加熱したときの収縮率が2％以下であることを特徴とする請求項 1 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 3】 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体からなる請求項 1 又は 2 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。

【請求項 5】 請求項 4 記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。

【請求項 6】 溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を $0.5 \leq y \leq 1.2$ とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度(℃)、 y ：熱処理時間(秒)] を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 7】 溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を $0.5 \leq y \leq 1.2$ とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc})^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度(℃)、 y ：熱処理時間(秒)] を満たす加熱条件で、2回以上、熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 記載の方法で得られたプラスチック光ファイ

バを、 $[(\text{芯材のガラス転移温度}) + 8]^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で熱処理することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 9】 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体からなる請求項 6、7 又は 8 記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 10】 請求項 6～9 のいずれか 1 項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバ。

【請求項 11】 90°C で 65 時間加熱したときの収縮率が 2 % 以下であることを特徴とする請求項 10 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 12】 請求項 10 又は 11 記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。

【請求項 13】 請求項 12 記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル及び光ファイバの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、光ファイバとしては、広い波長領域にわたって優れた光伝送を行うことができる無機ガラス系光学繊維が知られているが、この光学繊維は加工性が悪く、曲げ応力に弱いという欠点がある。そのため、より加工性や取り扱い性の良い光ファイバとしてプラスチックを基材とするプラスチック光ファイバが開発され、実用化されている。

【0003】

このプラスチック光ファイバ（以下「POF」という。）は、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、あるいはポリスチレンのような、屈折率が大きく且つ光の透過性に優れる重合体を芯材とし、これよりも屈折率が小さく且つ透明

な重合体を鞘材とした芯-鞘構造を有する繊維からなる。

【0004】

P OFの芯材のうちポリメタクリル酸メチルは、透明性、力学的性質、耐候性に優れ、高性能P OFの芯材として工業的規模で用いられている。

【0005】

しかしながら、ポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度（以下「T_g」という。）は約112℃（DSC法、昇温速度：10℃/分）と低く、耐熱性の面で用途が限られている。

【0006】

このため、例えば特開昭58-18608号公報では、鞘材の周辺に更に保護層を設けた3層以上の構造を形成して耐熱性を高めることが提案されている。

【0007】

また、特開平5-11128号公報には、延伸後に熱処理を行って直径方向の寸法安定性を付与する技術が開示されている。

【0008】

また、特開平4-16905号公報には、ポリカーボネートを芯材とするP OFにおいて、60～100℃で長時間熱処理することにより伝送損失を改善する方法が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平4-16905号公報に記載の方法は、熱処理温度が芯材のT_gよりも50℃以上も低いためP OFの耐熱性を向上させることはできない。また、特開昭58-18608号公報に記載の発明では、保護層に用いられる材料の耐熱性を向上させても、使用温度が芯材のT_g近傍に達すると、芯材自身が熱収縮を起こしてしまうという問題があった。また、特開平5-11128号公報には熱処理について記載されているが、主な要旨は熱処理炉内の構造であり、熱処理条件は温度のみ記載され、熱処理時間については何ら記載されておらず、P OFの熱収縮の低減効果は十分ではなかった。

【0010】

これら従来のPOFを、自動車などのエンジンルーム、あるいは真夏の自動車内などの高温環境下で光通信やセンサーに使用した場合、熱収縮が発生しやすく、さらなる耐熱性の向上が望まれている。

【0011】

そこで本発明の目的は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル及び光ファイバの製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が〔（芯材のガラス転移温度）－35〕℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバに関する。また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【0013】

また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【0014】

また本発明は、溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ 〔 T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度(℃)、 y ：熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

【0015】

また本発明は、溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc})^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ 〔 T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度(℃)、 y ：熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で、2回以上、熱処理す

る工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

【0016】

また本発明は、上記本発明の方法で得られたプラスチック光ファイバに関する。

【0017】

また本発明は、上記本発明の方法で得られたプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【0018】

また本発明は、上記本発明の方法で得られたプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0020】

本発明者らは前記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、溶融紡糸により得られた未延伸状態のPOFを加熱延伸し、POFの収縮応力発生温度を($T_{gc}-35$)℃以上とすることによって、耐熱性に優れたPOFが得られることを見い出した(第1の発明)。ここで、 T_{gc} はPOFを構成する芯材のガラス転移温度を示す。

【0021】

また本発明者らは、溶融紡糸により得られた未延伸状態のPOFを加熱延伸したPOFを、前後のローラーの周速度比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)が0.5以上1.2以下であり、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、($T_{gc} + 15$)℃ $\leq x \leq (T_{gc} + 110)$ ℃ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度(℃)、 y : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理することによって、POFの耐熱性を向上させることができることを見い出した(第2の発明)。

【0022】

さらに本発明者らは、溶融紡糸により得られた未延伸状態のPOFを加熱延伸

したPOFを、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc})^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^{\circ}\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で、2回以上、熱処理することによって、POFの耐熱性を向上させることができることを見出した（第3の発明）。

【0023】

本発明のPOFの芯材としては、非晶性の透明重合体が好適であり、例えばメタクリル酸メチルの単独重合体またはメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体が好ましい。更に、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 ϵ -ブチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル等のメタクリル酸エステル等の単量体の単位とこれらの単量体と共重合可能な単量体の単位を有する共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸エステル系共重合体、あるいはこれらのポリマーの水素原子の全部あるいは一部が重水素原子で置換された重水素化重合体等が使用可能であり、もちろん、その他の透明重合体、透明ブレンド物も使用可能である。

【0024】

メタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体としては、全単量体単位を100重量%として、70重量%以上のメタクリル酸メチル単位と30重量%以下の他の単量体単位を有する共重合体であることが好ましい。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のビニル系単量体が挙げられる。

【0025】

本発明のPOFの鞘材としては、フッ素系メタクリレート単独重合体、フッ素系メタクリレート単位とメタクリル酸エステル系単量体単位を有する共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、 α -フルオロメタクリレート系重合体、及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0026】

本発明のPOFとしては、公知の構造のものが使用され、芯-鞘の2層構造を有するPOF、芯が屈折率分布を有するようなグレーデッドインデックス型POF、海成分中に芯-鞘の2層構造等からなる島成分を複数配置させた海島構造を有する多芯型POF、芯が多層構造を有し、中心から外周に向かって屈折率が段階的に変化する多層POF等が挙げられる。これらPOFの外周に耐溶剤性や耐熱性等の機能を有する保護層を被覆することも可能である。保護層の材料（保護材）としては、力学的特性に優れた材料が用いられるが、特にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体が好ましく用いられる。

【0027】

上記のような材料を用いて溶融紡糸されたPOFは、その力学的強度を高めるために加熱延伸される。延伸装置は、例えば前後の2つのローラー間に加熱炉を配置して構成される。延伸の際の加熱温度は、芯材の物性により一概には言えないが、 $(T_{gc}+15)^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc}+65)^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $(T_{gc}+20)^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc}+60)^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。延伸温度がこのような温度範囲を外れた場合、すなわち $(T_{gc}+15)^{\circ}\text{C}$ 未満の場合にはPOFの延伸が比較的困難になる虞があり、 $(T_{gc}+65)^{\circ}\text{C}$ を超えて大きい場合には、延伸による力学的強度の付与が比較的不十分になる虞がある。

【0028】

また加熱延伸における延伸倍率は、前後のローラーの周速度（ローラーの単位時間の当たりの回転数）の比（後ローラー周速度/前ローラー周速度）が1.1～3.5が好ましく、1.5～3.0がより好ましい。このような延伸倍率を外れた場合、すなわち1.1未満では延伸による力学的強度の付与が比較的不十分となる虞があり、3.5を超えて大きい場合は均一な延伸が比較的困難になる虞がある。

【0029】

このように、POFの製造においては、力学的強度を向上させるため、延伸操作を行うのが一般的である。しかしながら、POFの延伸により分子は配向するが、一方で配向とは異なる残留応力が凍結される。そのため、POFが T_{gc} 近傍の温度付近に加熱されるに従い、凍結された残留応力が開放されてPOFが大

きく収縮してしまう。本発明者らはこのような問題を鑑み、鋭意検討を行った結果、収縮応力発生温度が $(T_{gc}-35)^{\circ}\text{C}$ 以上である POF、及び本発明の方法により製造された POF は、残留応力が除去され、熱収縮率が低減されていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0030】

本発明の POF（第1の発明）は、熱機械測定（TMA）による収縮応力発生温度が $(T_{gc}-35)^{\circ}\text{C}$ 以上である。このような POF は熱収縮率が低く、結果として優れた耐熱性を示す。収縮応力発生温度は高いほどよいが、通常 T_{gc} 以下である。

【0031】

POF は、自動車の室内配線等の用途に適用する場合、少なくとも 90°C における耐熱性が要求される。この場合、 90°C 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率が2%以下であることが好ましい。本発明の POF は、その収縮応力発生温度を 80°C 前後、あるいはそれ以上とすることによって、この熱収縮率2%以下を達成することができる。

【0032】

なお、収縮応力発生温度は、図1に示す収縮応力曲線から後述のようにして求められる。また、熱機械測定は昇温速度により微妙に変化するので、本発明では $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定するものとする。

【0033】

また、耐熱性試験は次のようにして行った。予め POF に 50 cm (L_0) 間隔で目印を付け、この POF を、 90°C に設定した乾熱乾燥器内に、乾燥器内壁面や棚等に触れないように吊し、65時間放置後、目印の間隔 (L_1) を測定し、 L_0 及び L_1 から熱収縮率を決定した。

【0034】

本発明の POF の耐熱性の指標である熱収縮率は、POF の長手方向の収縮率であり、下式により求められる。この熱収縮率が小さいほど耐熱性に優れる。

【0035】

$$\text{熱収縮率}(\%) = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

ここで、 L_0 はPOFの初期長さ、 L_1 はPOFを90℃で65時間加熱した後の長さである。

【0036】

本発明のPOFの製造方法（第2の発明）では、延伸されたPOFを、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ を満たす加熱条件で熱処理を行う。これにより、POF内で凍結された内部応力の一部が緩和され、このような熱処理を行っていないPOFと比較して熱収縮温度が高い耐熱性に優れるPOFを得ることができ、好ましくは、前記大の発明のPOFを製造することができる。本発明の方法により製造されたPOFは、収縮応力発生温度が80℃前後あるいはそれ以上の場合、90℃、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下を達成できる。

【0037】

ここで周速度比が小さいということはPOFを大きく収縮させることになる。収縮を大きくしすぎると、延伸によって付与した力学的強度が低下する虞があること、収縮を大きくするには長時間の加熱を要し、生産性が低下する虞があること、この長時間の間 T_{gc} 以上の高温で加熱されるためにさらに力学的強度が低下する虞があること等の点から周速度比は0.5以上とされる。一方、周速度比が1.2を超える場合は本発明による耐熱性の効果が十分に発現しない。

【0038】

熱処理を行う際の加熱炉は、POFの損傷を防ぐためには、非接触加熱炉が好ましく用いられ、加熱媒体として熱風を用いた加熱炉を使用することも可能であるが、加圧水蒸気などを用いた湿熱加熱炉を用いることが好ましい。この時、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ を満たす加熱条件で熱処理を行う。熱処理温度 x がこのような温度範囲を外れた場合、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C}$ 未満のときは温度が低くなるほど耐熱性の向上効果が十分ではなくなり、一方 $(T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ を超えて大きいときは、延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう虞がある。芯材がポリメタクリル酸メチルの場合には、熱処理温度 x は、130～200℃が好ましく、140～190℃がよ

り好ましい。一方、熱処理時間 y が、4 秒未満であると耐熱性の向上効果が不十分であり、 $(-1.5x + 330)$ 秒を超えて大きい場合は延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう。

【0039】

上述の製造方法は、延伸工程と熱処理工程とを連続プロセスで行ってもよい。また、延伸された POF を一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよい。

【0040】

また本発明の POF の製造方法（第 3 の発明）では、延伸された POF を、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を 0.5 以上 1.2 以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(Tgc)^\circ\text{C} \leq x \leq (Tgc + 110)^\circ\text{C}$ を満たす加熱条件で、2 回以上、熱処理を行う。これにより、POF 内で凍結された内部応力の一部が緩和され、このような熱処理を行っていない POF 又は一度だけ熱処理した POF と比較して、熱収縮温度がより高い耐熱性に優れる POF を得ることができ、好ましくは前記第 1 の発明の POF を製造することができる。本発明の方法により製造された POF は、収縮応力発生温度が 80°C 前後あるいはそれ以上の場合、 90°C 、65 時間の耐熱性試験で収縮率が 1.5% 以下を達成できる。

【0041】

熱処理の際に用いられる加熱炉や熱処理の際の加熱条件は、前記第 2 の発明と同様である。

【0042】

本発明の製造方法（第 3 の発明）においては、上述の範囲内の熱処理が 2 回以上行われ、好ましくは 2 回以上 6 回以下行う。熱処理を 2 回以上とすることにより、加熱炉長を長くすることなく十分に加熱を行うことができる。熱処理回数を 6 回以下とすることにより、装置の構成が比較的簡易なものとなる。この熱処理は、同じ条件を繰り返してもよいし、異なる条件で行ってもよい。

【0043】

本発明の製造方法（第 3 の発明）においては、延伸工程と熱処理を連続プロセ

スで行ってもよいし、延伸工程と 1 回目の熱処理を連続プロセスで行い、2 回目以降の熱処理は、POF を一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよいし、または、延伸された POF を一旦ボビンに巻き取った後に 1 回目以後の熱処理を行ってもよい。あるいは、延伸された POF を同じ熱処理装置の中を複数回往復する方法も可能である。

【0044】

以上に説明した POF の製造方法（第 2 及び第 3 の発明）により得られた POF を、さらに $(T_{gc} + 8^{\circ}\text{C})$ 以下の温度で熱処理、好ましくは定長熱処理することにより、更なる耐熱性の向上が可能である。

【0045】

この場合の熱処理は、乾熱熱風式、真空加熱式、湿熱加熱式など、公知の方法を用いることができる。熱処理温度は、処理する POF によって適宜選択されるが、 $(T_{gc} - 30)^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 8)^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $(T_{gc} - 15)^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 5)^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $(T_{gc} - 15)^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 3)^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。特に、芯材がポリメタクリル酸メチルの場合は、 $85^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 8)^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $100^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 5)^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $100^{\circ}\text{C} \sim (T_{gc} + 3)^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。熱処理温度が高すぎると、例えば T_g よりも 10°C 以上高い温度で数時間以上の熱処理をおこなうと、温度が高くなるにつれて、また時間が長くなるにつれて、延伸により付与された力学特性が低下してしまう虞があり、熱処理温度が低すぎると耐熱性の向上効果が不十分となる虞がある。

【0046】

熱処理の時間は適宜選択されるが、熱処理温度が低い場合は、熱処理の効果が得られるまでに、非常に長い時間、例えば 2 ～ 3 日を要する場合もある。熱処理温度がガラス転移温度近傍のときは、半日でも効果が現れる。

【0047】

以上に説明した本発明の POF（第 1 の発明）、並びに本発明の POF の製造方法（第 2 及び第 3 の発明）により作製された POF は、その外周に被覆層を配置して光ファイバケーブルとして使用することができる。被覆層を構成する材料としては、従来使用されているナイロン 12、ポリ塩化ビニル、ポリクロロトリ

フルオロエチレン共重合体、ポリエチレン、ポリウレタン、ペルブレン等を用いることができる。

【0048】

また、光ファイバケーブルの先端にプラグを配置して、プラグ付き光ファイバケーブルとして使用することができる。プラグとしては公知のものが使用可能である。

【0049】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例中で用いた評価方法および製造装置は以下の通りである。図1の横軸および縦軸においては矢印の先端方向がより大きな値を示す。

【0050】

<熱機械測定 (TMA)>

測定装置としてセイコーインスツルメンツ(株)製TMA-SSを使用した。測定条件は、昇温速度を5℃/分に設定し、収縮応力を測定した。収縮応力発生温度は、図1に示すように、収縮応力発生温度以下のベースラインを高温側に延長した線と、収縮応力発生温度以上のラインの傾斜が最大になる点で引いた接線との交点とし、これを収縮応力発生温度とした。

【0051】

<製造装置>

本発明で用いられる製造装置の一例を図2に示す。同図において、1、2、3、4はそれぞれニップローラーであり、7で示されるPOFを一定速度で送り出したり、引き取る機能を有する。5、6は、それぞれ加熱炉であり、熱風を用いて炉内のPOFが加熱される。溶融紡糸された未延伸POFは、ローラー1とローラー2の周速度を変えて延伸され、次いで、ローラー3とローラー4のローラー間で熱処理が行われる。この製造装置は、前段の延伸装置と後段の熱処理装置が直列に設置されてなるが、延伸装置と熱処理装置は別々に設置してもよい。また、2回以上熱処理をする場合は、さらにこの装置の後段に熱処理装置を配列し

てもよい。

【0052】

(比較例1)

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。鞘材には、フッ化ビニリデン71重量部とテトラフルオロエチレン29重量部との共重合体を用いた。

【0053】

これらの重合体を用いて、溶融紡糸法にて、芯-鞘からなる未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、150℃に設定した炉長3mの非接触加熱炉5およびローラー1とローラー2からなる延伸装置(図2における前段の装置のみ使用)で、ローラー周速度比(ローラー2周速度/ローラー1周速度)=2.0に設定してPOFを延伸し、ファイバー径750μmの芯-鞘から成るPOFを得た。このPOFについて熱機械測定を行って収縮応力発生温度を決定した。また、得られたPOFの芯材のT_gは112℃(DSC法、昇温速度:10℃/分)であった。得られたPOFの収縮率および収縮応力発生温度を表1に示す。

【0054】

(実施例1~7、比較例2~5)

図2に示す装置を用いて、比較例1と同様にして前段の延伸装置により延伸されたPOFを、炉長3mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる後段の熱処理装置で、ローラー周速度比(ローラー3周速度/ローラー4周速度)=1.0に設定し、表1に示す温度および時間の条件で熱処理した。ファイバー径750μmの芯-鞘から成るPOFを得た。得られたPOFの収縮率および収縮応力発生温度を表1に示す。

【0055】

なお表1において、熱処理条件が、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ (T_{gc}:光伝送部分を構成するプラスチックのガラス転移温度、x:熱処理温度(℃)、y:熱処理時間(秒))を満たす場合は○、満たさない場合は×とした。

【0056】

本発明の方法（第2の発明）によれば、収縮応力発生温度が（ $T_{gc}-35$ ）℃以上、すなわち77℃以上のPOFが得られ、この得られたPOF、すなわち上記熱処理条件を満たすPOFは、比較例のPOFよりも収縮率が小さく、その収縮率の値も2%以下と小さく、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

【0057】

【表1】

	熱処理条件		熱収縮率(%)	収縮応力発生 温度(℃)	熱処理条件
	温度(℃)	時間(秒)			
比較例1	—	—	2.4	73	—
比較例2	145	3	2.1	76	×
実施例1	145	6	2.0	79	○
実施例2	145	10	1.7	80	○
実施例3	145	15	1.2	84	○
実施例4	145	30	1.0	85	○
比較例3	165	3	2.2	76	×
実施例5	165	6	1.9	77	○
実施例6	165	9	1.5	80	○
比較例4	185	3	2.3	76	×
実施例7	185	5	1.5	78	○
比較例5	190	3	2.2	74	×

【0058】

(比較例6)

ローラーの周速度比（ローラー2周速度／ローラー1周速度）＝3.0に設定した点を除いて比較例1と同様にPOFを製造し、ファイバー径1000μmの芯-鞘から成るPOFを得た。得られたPOFの熱収縮率を表2に示す。

【0059】

(実施例8～13)

炉長 3 m の非接触加熱炉の温度を 165℃、ローラー周速度比（ローラー周速度／ローラー周速度）＝1.0、熱処理時間が 10 秒になるようにローラー周速度を設定して、比較例 6 で得られた POF の熱処理を行い、ボビンに巻き取った（実施例 8）。さらに実施例 8 で得られた POF を実施例 8 と同じ条件で熱処理を行い、得られた POF をボビンに巻き取った（実施例 9）。このようにして、さらに熱処理回数の異なる POF を得た（実施例 10～13）。

【0060】

得られた POF の熱収縮率を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、熱処理を 2 回以上繰り返すことにより、より熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた POF を得ることができた。

【0061】

【表 2】

	熱処理回数	熱収縮率(%)
比較例 6	—	2.1
比較例 8	1	1.6
実施例 9	2	1.3
実施例 10	3	1.2
実施例 11	4	1.0
実施例 12	5	0.9
実施例 13	6	0.8

【0062】

（実施例 14、15）

実施例 10、13 によって得られた POF を、市販の乾熱乾燥器を用いて、90℃で 20 時間の定長熱処理を行った。結果を表 3 に示す。この定長熱処理によってさらに熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた POF を得ることができた。

【0063】

【表 3】

【 0 0 6 4 】

	熱収縮率 (%)	熱処理条件
実施例 14	0.4	実施例 10 の PoF を 90℃、20 時間定長熱処理
実施例 15	0.3	実施例 13 の PoF を 90℃、20 時間定長熱処理

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル、及び光ファイバの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

プラスチック光ファイバの収縮応力発生温度を決定する方法の説明図であり、熱機械測定により得られた温度に対する応力の変化を示すグラフである。

【図 2】

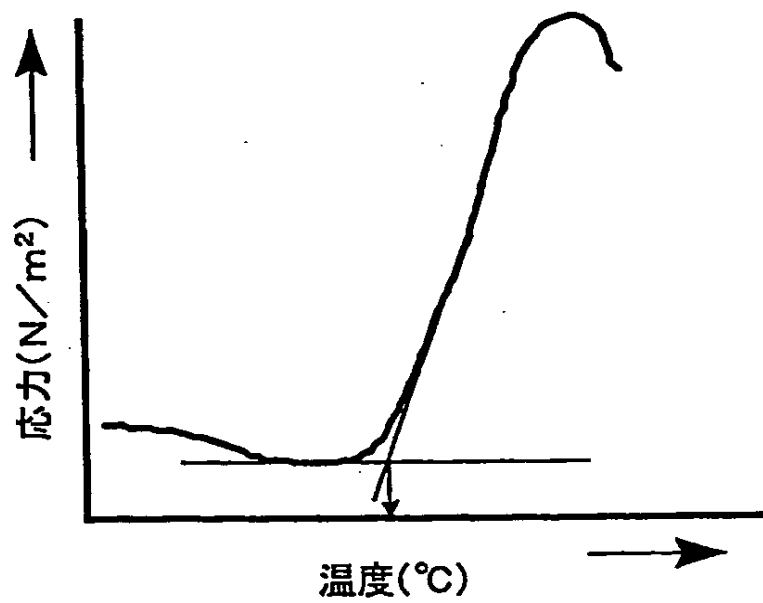
本発明で用いられる製造装置の概略構成図である。

【符号の説明】

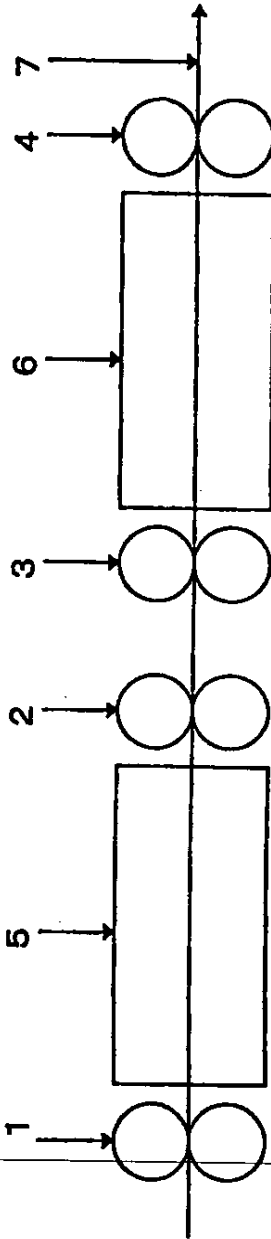
- 1、2、3、4 ニップローラー
- 5、6 加熱炉
- 7 プラスチック光ファイバ

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱収縮率が小さい、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバを提供する。

【解決手段】 溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を 0.5 以上 1.2 以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒)] を満たす加熱条件で熱処理する。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名 三菱レイヨン株式会社

